

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012314

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl. H01F 1/00
B01J 21/08
B03C 1/00
C01B 33/12
C01B 33/18

(21)Application number : 10-178627

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 25.06.1998

(72)Inventor : YAMAUCHI SHOICHI
KASAI KIYOSHI

(54) LARGE BORE MAGNETIC SILICA PARTICLE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic silica particle of large bore, together with a method for easily manufacturing it, which is useful as an adsorbent, adsorbing carrier, extractor-agent, extracting carrier, and catalyser carrier, etc., with small specific surface area, sufficient small bore volume, and large small bore.

SOLUTION: Si alkoxide and magnetic silica particle of large bore wherein, the content of magnetic material is 5-50 wt.% of the entire amount, average particle size of the silica particle is 1-200 μ m, BET specific surface area is less than 100 m²/g, small bore is 10 nm or less, and small bore volume is 0.3-2.5 ml/g, are allowed to generate Si alkoxide polymer, which is allowed to carry magnetic material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-12314

(P2000-12314A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 F 1/00		H 0 1 F 1/00	Z 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/08		B 0 1 J 21/08	M 4 G 0 7 2
B 0 3 C 1/00		B 0 3 C 1/00	A 5 E 0 4 0
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	A
33/18		33/18	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-178627

(22) 出願日 平成10年6月25日 (1998.6.25)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山内 正一

神奈川県横浜市青葉区たちばな台2-7-3

(72) 発明者 笠井 清

神奈川県横浜市都筑区富士見が丘1-25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大孔径の磁性シリカ粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体等として有用な、比表面積が小さく、十分な細孔容積を有し、かつ細孔径が大きな大孔径の磁性を有したシリカ粒子及び、このような大孔径の磁性シリカ粒子を容易に製造できる方法を提供する。

【解決の手段】磁性体の含有量が全量の5～50重量%であり、前記シリカ粒子の平均粒径が1～200μmであり、BET比表面積が100m²/g未満であり、細孔径が10nm以上であり、かつ細孔容積が0.3～2.5ml/gである大孔径の磁性シリカ粒子及び、SialコキシドよりSialコキシドポリマーを生成させ、これに磁性体を担持させる製造方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】磁性体を含むシリカ粒子において、前記磁性体の含有量が全量の5～50重量%であり、前記シリカ粒子の平均粒径が1～200 μ mであり、BET比表面積が100m²/g未満であり、細孔径が10nm以上であり、かつ細孔容積が0.3～2.5ml/gであることを特徴とする大孔径の磁性シリカ粒子。

【請求項2】磁性シリカ粒子が球状であることを特徴とする請求項1に記載の大孔径の磁性シリカ粒子。

【請求項3】磁性体が超常磁性構造を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の大孔径の磁性シリカ粒子。

【請求項4】大孔径の磁性シリカ粒子を製造するにあたり、

a) Siアルコキシドを酸で加水分解し、Siアルコキシドポリマーを生成させ、少なくともSiアルコキシドポリマーを含む溶液を得る工程、

b) a)の工程で得られる少なくともSiアルコキシドポリマーを含む溶液に磁性体を加えて、Siアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を得る工程、

c) b)の工程で得られる混合物を水と接触させて球状化し、その後に塩基性物質を添加してゲル化する工程、

d) c)の工程で得られるゲルを洗浄後、加熱下で加圧しながら水熱処理する工程、

e) d)の工程で得られるゲルを溶媒置換し、その後乾燥させて磁性シリカ粒子を得る工程、

の5工程を少なくとも経ることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項5】請求項4に記載の磁性シリカ粒子の製造方法の工程e)において、ゲルを乾燥させた後に、さらに焼成することを特徴とする磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項6】請求項4又は請求項5に記載の大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法の工程a)において、Siアルコキシドポリマーの粘度が25℃において10～1000mPa・sであることを特徴とする大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項7】請求項4～6のいずれかに記載の大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法の工程b)において、磁性体の原料として磁性流体を使用することを特徴とする大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項8】請求項4～7のいずれかに記載の大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法の工程d)において、オートクレーブ中で110～380℃、1.4～220気圧で水熱処理をすることを特徴とする大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項9】請求項4～8のいずれかに記載の大孔径の磁性シリカ粒子の製造方法の工程e)において、その処理がゲル中の水分を、水より低表面張力の有機溶媒で置換した後、除去することを特徴とする大孔径の磁性シリ

カ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体等に使用できる磁性及び強度を有する大孔径の磁性シリカ粒子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より吸着剤や吸着用の固相担体としてはシリカゲル等が良く知られているが、これらを用いる場合、その回収のためには遠心分離法や、あるいはフィルターによる濾過等を行わなければならない、簡便な方法ではなかった。また、吸着、抽出操作においては、目的とする吸着物や抽出物とそれ以外の他の物質とを分離する必要があるが、従来の遠心分離法、カラム分離法、電気泳動法等の手法では分離のみでも長時間を要し、簡便な方法ではないという課題を有していた。

【0003】そのため、目的の物質を分離する手段として、特開昭61-181967に記載のように、粒子に強磁性体を付加し、磁場を与えることにより、目的の粒子を回収するという方法はあった。しかし、この方法では、吸着、抽出、反応操作等において、粒子が均一に分散した状態にてその操作を実施したい場合においても強磁性体自身が自己会合してしまい、粒子の存在状態を自由に制御できないという欠点を有していた。

【0004】近年、強磁性体自身の自己会合をなくする方法として、前記の特開昭61-181967に記載のように、磁性体として超常磁性体を用いた方法が開示されている。また、特表平4-501957に記載のよう

に、検体を固定する固相として超常磁性体を含んだ磁気粒子を用い、蛋白質、細胞、DNAの分離、分析等に利用できることが開示されている。さらに、特許番号2554250号には、ゲルマトリックスに超常磁性磁気反応性物質を捕捉させ運動性の高い試薬担体について開示している。これらに記載の超常磁性磁気粒子は、酸化鉄等の強磁性体を永久磁性を維持するのに必要な磁区の大きさより小さい微粒子にして粒子中に含ませたもので、外部磁場により強磁性を示す性質を有する。その性質を利用し、分散させる時には外部磁場をかけず、凝集させる時に外部磁場をかけて溶液中の粒子を凝集させる方法である。しかしながら、これらの方法においても、磁性粒子の物性を十分に制御した方法により得たものとはいえず、磁性粒子を種々の用途に応じてその物性を十分に制御し、最適な磁性粒子を製造する方法が望まれていた。

【0005】また、特開平9-19292に記載のように、比表面積が100～800m²/gである超常磁性金属酸化物を含むシリカ粒子が核酸結合用として利用できることが示されている。しかしながら、比表面積が大きなシリカ粒子は低分子量の分子の吸着や結合に対して

は、その比表面積の効果が期待されるが、核酸のような高分子量の分子の場合は、シリカ粒子と核酸との結合がほとんど粒子表面で起こるため、比表面積や、細孔構造の効果は低分子量の物質ほど顕著ではない。また、比表面積、細孔径、細孔容積の増加は、特に低分子量の不純物の吸着や、洗浄用物質の残存等の問題が生じ、洗浄効率の低下等の問題を発生する。

【0006】特に核酸等の高分子を対象とする場合においては、比表面積を小さくし、細孔を少なくすることで、シリカゲルの表面を選択的に利用することになり、吸着や抽出の精度を高める結果となると考えられるが、シリカゲルの表面のみを利用する場合は、反応部位が減少し、反応の効率は高くない。そのため、小さな細孔はなくし、大きな細孔を残すことにより、シリカゲルの表面だけでなく、細孔内でも反応が起こるようにすることで、反応部位を増加させて反応効率を高めることが望まれる。また、小さな細孔をなくすことにより、低分子量の不純物の吸着や洗浄効率の低下を抑制することができると期待される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記に記載した背景、課題等に鑑み、吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体等として有用な、比表面積が小さく、十分な細孔容積を有し、かつ細孔径が大きな大孔径の磁性を有したシリカ粒子及び、このような大孔径の磁性シリカ粒子を容易に製造できる方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、シリカ粒子を形成するための原料に一定量の磁性体を含ませゲルを形成させて磁性を付与された磁性シリカ粒子を製造する際に、ゲルの平均粒径、BET比表面積、細孔径、細孔容積といった形状、粒径、細孔特性等の物性に着目して製造することで、種々の吸着用担体、抽出用担体、触媒担体として有用な磁性シリカ粒子が得られる、すなわち、Siアルコキシドポリマーと磁性体を接触させて球状化し、その後ゲル化させ、洗浄、水熱処理、乾燥、焼成処理を施すことで、種々の担体に好適な物性を有した磁性シリカ粒子を容易に製造でき、特に水熱処理により磁性シリカ粒子中の大きな径の細孔を残しあるいはさらに大きくするとともに、小さな径の細孔を縮小あるいは消滅させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち、本発明は、磁性体を含むシリカ粒子において、前記磁性体の含有量が全量の5～50重量%であり、前記シリカ粒子の平均粒径が1～200 μm であり、BET比表面積が100 m^2/g 未満であり、細孔径が10 nm以上であり、かつ細孔容積が0.3～2.5 ml/g であることを特徴とする大孔径の磁

性シリカ粒子及びその製造方法に関するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】まず、本発明の磁性シリカ粒子について説明する。

【0012】本発明の磁性シリカ粒子において用いられる磁性体としては、磁氣的性質を示す物質であれば特に制限されるものではないが、磁力を与えられることで強い磁性を発生し、磁力がなくなるとその磁性もなくなる、いわゆる超常磁性を示すものが好ましい。このような性質を示すものとしては、例えば、スピネル型やランバイト型のフェライトや、鉄、ニッケル、コバルト等を主成分とした合金が挙げられる。これらの中でも、マグネタイトやフェライトの超微粒子を水や有機溶媒に懸濁させて得られる磁性流体が好ましく用いられ、この磁性流体とはその直径が約10 nm以下のマグネタイトやフェライトなどの磁性微粒子を水や有機溶媒中に懸濁させたコロイド状の流体である。

【0013】磁性シリカ粒子中の磁性体の含有量としては、磁性シリカ粒子全量の5～50重量%、さらに5～25重量%の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、得られる磁性シリカ粒子の磁性は十分となり、用途面において反応効率、分離操作が問題となることはなく、また、得られる磁性シリカ粒子の表面を化学的に修飾させることが容易である。さらに、製造面においても、磁性シリカ粒子の形状を球状化でき、磁性体同士の凝集が強くなってシリカ粒子の内部に磁性体が均一に分散しなくなることを避けることができる。

【0014】本発明の磁性シリカ粒子の平均粒径の範囲としては、1～200 μm であることが好ましい。平均粒径が1 μm 未満の場合には、粒子が小さすぎて分離の際に時間がかかり過ぎたり、触媒用担体として固定床にて利用する際に望ましい流速が得られなくなったりすることがあり、200 μm を超える場合には、実際の使用面においてゲルが破壊されたりしてその形状を維持できなくなることがある。

【0015】本発明の磁性シリカ粒子のBET比表面積の範囲としては、粒子細孔内の面積の粒子表面の面積に対する割合が低くなり、また、用途面において溶媒や低分子量の不純物等が粒子中に残存しにくくなって、吸着、抽出といった操作の精度、処理時間を向上させるために、100 m^2/g 未満が好ましい。

【0016】本発明の磁性シリカ粒子の細孔構造は、実施例で示されるように、ポアサイザ等を用い、水銀圧入法により細孔径分布として測定できる。ここで、細孔構造としては、細孔径、細孔容積が求められるが、本発明の磁性シリカ粒子の細孔径としては、用いられる測定装置の測定限界と測定対象の粒子の大きさを考慮して決定される。

【0017】本明細書においては、細孔径としては測定される一定範囲の細孔径分布における細孔径を意味して

おり、用途面において核酸等の高分子量の物質も磁性シリカ粒子の表面だけでなく細孔内部も吸着や反応の部位として利用するため、さらに低分子量の不純物等が細孔内に捕集され粒子中に残存してしまうのを避けるために10nm以上であることが好ましい。また、細孔径の上限としては、粒子の強度が低下して本発明の目的を達成できなくなることがない程度であることが必要であるが、細孔径の測定の際に粒子間の隙間、例えば、5 μ mの球状粒子が最密充填した場合の隙間は750nm程度となる。この隙間と粒子の細孔径との区別がつけにくくなるため明確に定めることは困難であるが、通常1500nm程度以下の細孔径を有した粒子であればよい。

【0018】また、細孔径分布において最も頻度が高くなる細孔モード径も大きいことが好ましく、用途面において核酸等の高分子量の物質も磁性シリカ粒子の表面だけでなく細孔内部も吸着や反応の部位として利用するため、さらに低分子量の不純物等が細孔内に捕集され粒子中に残存してしまうのを避けるために10nm以上、さらに高分子量の物質をよりいっそう細孔内部に入り込みやすくして利用できるようにするために、25nm以上あることが好ましい。

【0019】さらに本発明の磁性シリカ粒子の細孔容積の範囲としては、0.3~2.5ml/gであることが好ましい。細孔容積が0.3ml/g未満であると、反応部位が少なくなり、反応効率が低下することがあり、細孔容積が2.5ml/gより大きいと、ゲルの強度が低下して使用中に破壊してしまうことがある。さらに、この範囲が0.5~2.0ml/gであれば、反応効率及びゲルの強度の面でよりいっそう好ましい。

【0020】次に、本発明の磁性シリカ粒子の製造方法について説明する。

【0021】本発明の磁性シリカ粒子中の磁性体の出発原料としては、磁性流体であることが望ましく、その製造方法は公知の方法により実施できるが、以下の工程からなる製造方法により、さらに容易に製造できる。

【0022】a) Siアルコキシドを酸で加水分解し、Siアルコキシドポリマーを生成させ、少なくともSiアルコキシドポリマーを含む溶液を得る工程、

b) a)の工程で得られる少なくともSiアルコキシドポリマーを含む溶液に磁性体を加えて、Siアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を得る工程、

c) b)の工程で得られる混合物を水と接触させて球状化し、その後に塩基性物質を添加してゲル化する工程、

d) c)の工程で得られるゲルを洗浄後、加熱下で加圧しながら水熱処理する工程、

e) d)の工程で得られるゲルを溶媒置換し、その後乾燥させて磁性シリカ粒子を得る工程。

【0023】工程a)

本発明の製造方法において使用されるSiアルコキシドとしては、以下に示す製造方法において、加水分解によ

りポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができ、例えば、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(O-n-C₃H₇)₄、Si(O-i-C₃H₇)₄、Si(O-n-C₄H₉)₄、Si(O-i-C₄H₉)₄等を挙げることができる。また、本発明の製造方法においては、Siアルコキシド以外に、Ti、Zr、Al等の他の金属アルコキシドを添加してもよい。

【0024】まずSiのアルコキシドを酸性溶液中でゲル化しない程度に部分的に加水分解する。酸性溶液としては酸、水および有機溶媒の混合溶液が好ましい。このとき使用される酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、ギ酸等の有機酸が挙げられる。有機溶媒としては酸、水及びSiアルコキシドと均一に混合するものが好ましく、特にメタノール、エタノール等のアルコールが好ましい。添加する水の量はSiアルコキシドを部分的に加水分解する量、すなわちSiアルコキシド1モルに対して4モル以内であることが好ましい。加水分解反応の条件としては、Siアルコキシドの加水分解を均一に行わせるため、混合溶液を10~80℃の温度の範囲で、30分~5時間攪拌させることでよい。

【0025】Siアルコキシドを加水分解した後、次に上記Siアルコキシド溶液を重合する。重合条件としては、10~200℃の温度の範囲で1~48時間行なうことでよく、反応後、溶媒あるいは反応で生成したアルコール等を除去してSiアルコキシドポリマーを得る。Siアルコキシドポリマーの重合度、すなわち、分子量は水の量、重合温度、重合時間等により制御することができる。

【0026】Siアルコキシドポリマーの重合度と粘度の間には相関があり、Siアルコキシドポリマーの重合度が高くなるほど粘度は高くなる。Siアルコキシドポリマーの重合度としてはゲル化が起こらない程度であって、室温における粘度で10~1000mPa・sの範囲、さらに20~500mPa・sの範囲であることが好ましい。この理由は、粘度が1000mPa・sを超える場合には後の工程b)において磁性体がSiアルコキシドポリマーに均一に分散させにくくなることがあり、粘度が10mPa・s未満の場合には後の工程c)においてゲル化させる際にゲル化が起こりにくくなることがあるためである。また、ここでいう粘度は、例えば、JIS-K-7117-1987に準拠し、25℃における粘度を測定することで確認できる。

【0027】得られたSiアルコキシドポリマーはそのまま、あるいは有機溶媒で希釈して混合した溶液を調製して、少なくともSiアルコキシドポリマーを含む溶液とする。Siアルコキシドポリマーを有機溶媒で希釈する場合には、用いられる有機溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等の炭化水素、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール等のアルコ

ール等の、水に溶解しにくいものが好ましい。この理由は磁性シリカ粒子を製造する際にＳｉアルコキシドポリマーを含む相を水に分散して球状化を行うためである。また、有機溶媒で希釈する場合のＳｉアルコキシドポリマーの濃度としては、球状のゲルを得るために希釈された溶液全量に対して２０重量％以上であることが好ましい。

【００２８】工程ｂ）

次に工程ａ）で得られる少なくともＳｉアルコキシドポリマーを含む溶液に磁性体を加えて、Ｓｉアルコキシドポリマーと磁性体を含む混合物を得る。用いられる磁性体としては、Ｓｉアルコキシドポリマーへの分散性の面から、水又は有機溶媒に分散させて懸濁液状又は溶液状としたものが好ましく、さらに分散剤として有機溶媒を含んだものが好ましく用いられ、特に１０ｎｍ程度の小さな粒子径を有し、この磁性粒子のＳｉアルコキシドポリマーへの分散性やその安定性がよい磁性流体が好ましく用いられる。この磁性流体としては、市販品等をそのままあるいは溶媒置換等を実施して用いることもできる。

【００２９】ここで、磁性体をポリマーへ分散させるにあたっては、Ｓｉアルコキシドポリマーやその希釈溶媒との混合溶液に磁性体を均一に分散させることが好ましい。

【００３０】磁性体のＳｉアルコキシドポリマーへの添加に際しては、所定量の磁性体を直接添加することもできるし、あらかじめ磁性体を溶媒に分散させた溶液をＳｉアルコキシドポリマーに添加することもできる。

【００３１】また、磁性体を溶媒に分散させた溶液を調製する際は、溶媒としては、Ｓｉアルコキシドポリマーへの磁性体の分散性を確保するために、極性の低い有機溶媒を用いることが好ましい。このような有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等の炭化水素、１－ブタノール、２－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール等のアルコールなどが挙げられる。さらに、これらの内でも、炭素数が４～６のアルコールが好ましく用いられる。この理由は、次の工程ｃ）でＳｉアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を水と接触させ、懸濁状態として球状化を行うが、その際に、水への溶解度がこのような懸濁状態を維持し、かつその後のゲル化の反応も速やかに行わせるのに適しているからである。

【００３２】さらに、溶媒と混合された磁性体や磁性流体中の磁性体を分散させ、磁性体同士の凝集をなくして分散状態を安定化させるために、磁性体の表面や表面付近を界面活性剤等で処理したり、界面活性剤を添加することが好ましい。また、磁性体をＳｉアルコキシドポリマーと混合する際に、磁性体を均一に分散させるために、Ｓｉアルコキシドポリマーの重合度としては、前

記した粘度の範囲であればよい。この範囲であれば、Ｓｉアルコキシドポリマーの分子量が磁性体の分散性、その安定性にも寄与し、また、粘稠にもならないため操作が容易となるからである。

【００３３】このように、磁性体の種類、Ｓｉアルコキシドポリマーの重合度、Ｓｉアルコキシドポリマーの希釈溶媒を組み合わせることににより、磁性体をＳｉアルコキシドポリマーへ均一に分散させてＳｉアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を得ることができる。

【００３４】工程ｃ）

次に、工程ｂ）で得られたＳｉアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を、攪拌下に水中に分散させ、懸濁して、球状化する。ここで、磁性体の分散性をさらによくするため、用いられる水へ界面活性剤、ポリビニルアルコール等の分散剤を添加してもよい。

【００３５】球状化後、上記記載の混合液又は混合物へ塩基性物質を添加してゲル化する。ゲル化の詳しい機構は明確ではないが、塩基性物質の作用によりＳｉアルコキシドポリマー中のアルコキシド基が加水分解してシラノール基が生成し、このシラノール基が縮合反応により三次元的に結合しシリカの重合体が生成することでゲル化するものと考えられる。用いられる塩基性物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物、アミン、尿素等の有機塩基性化合物が挙げられる。ゲル化の際にＳｉアルコキシドポリマー中のアルコキシド基をほぼ完全に加水分解するためには、ｐＨ８～１１のｐＨ範囲、３０～１００℃の温度範囲で、１～１０時間攪拌することによい。

【００３６】工程ｄ）

工程ｃ）で得られた生成したゲルを濾過、遠心分離等により分離し、洗浄する。濾過、分離の方法としては公知の方法を用いることができ、また、洗浄には、水、温水等の通常使用される水を用いることができる。

【００３７】次いで、洗浄された磁性シリカゲルを加熱下で加圧しながら水熱処理する。

【００３８】この水熱処理に用いられる装置としては、オートクレーブのような溶液を仕込みながら加圧、加熱の条件を付与できる装置であればよい。そして、磁性シリカゲルをオートクレーブに仕込み、水またはアンモニア水のようなアルカリ水溶液を加え、所定の温度及び圧力の条件を設定して水熱処理が実施される。

【００３９】水熱処理の条件としては、１１０～３８０℃の温度、１．４～２２０気圧の圧力で行うことが好ましく、さらに、１５０～２５０℃の温度、４～４０気圧の圧力で行うことが好ましい。この範囲にあれば、水熱処理の効果として、得られる磁性シリカゲルの比表面積は小さくなるにもかかわらず、その平均細孔径としては大きくなり、反応効率面において極めて有用となるのである。一方、１１０℃未満の場合には水熱条件が不十分となって細孔径が大きくなり、３８０

℃を超えるような温度では装置が大がかりとなって温度制御がうまくできなかつたり、経済的でないことがある。また、水熱処理の時間としては、温度、圧力の条件により一定しないが、通常1～24時間程度で十分である。

【0040】工程e)

さらに、工程d)で得られたゲルを溶媒置換し、乾燥する。

【0041】乾燥条件としては、ゲル内部及びゲル表面の水分を直接蒸発させると、ゲルが収縮し、凝集するため、以下の方法で乾燥するとよい。

【0042】すなわち、洗浄されたゲル中の水分を有機溶媒で置換した後、有機溶媒を加熱等して除去することでゲルが乾燥される。この有機溶媒による置換処理は、ゲルの内部に存在する水が蒸発する際に生じる毛管力によりゲル同士が強く凝集することを防ぐために、表面張力の低い有機溶媒にあらかじめ置換しておき、毛管力を弱め、ゲルの乾燥を容易とするためである。この置換処理に用いられる有機溶媒としては、水より低表面張力の溶媒が好ましく、水と任意の割合で溶け合うものがさらに好ましい。ここで、水より低表面張力の溶媒とは、水のWilhelm法による25℃における空気に対する表面張力が72dyn/cm(=10Nm)であることから、これより小さい表面張力を有する溶媒が選択できる。例えば、溶媒としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールといったアルコールや、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

【0043】有機溶媒で置換した後のゲル中に残存する水、溶媒の除去は通常、常圧にて加熱して行われるが、減圧のみあるいは加熱下で減圧して行うこともできる。また、ゲルの凝集が強い場合は、再度水、有機溶媒に分散させた後、有機溶媒に置換し、その後加熱除去してゲルが凝集しないようにしてもよい。

【0044】また、有機溶媒を加えて加熱し、用いた溶媒とともにゲル中の水を除去することにより、磁性シリカ粒子を乾燥することもできる。ここで用いられる有機溶媒としては、水より高沸点、低表面張力の溶媒が好ましく、1-ブタノール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール等のアルコール、酪酸メチル、酪酸エチル等のエステル、シクロペンタノン、3-ヘブタノン、4-ヘブタノン等のケトン等が挙げられる。水、溶媒の除去は通常、常圧で行なわれるが減圧下で行なってもよい。

【0045】さらに、工程e)で得られた乾燥シリカゲルの強度を向上させるため焼成してもよい。焼成条件としては、大気雰囲気中、窒素ガスのような不活性雰囲気中、あるいは、水素ガスのような還元雰囲気中で焼成す

ることにより磁性シリカ粒子を得ることができる。焼成の際の温度条件としては、得られる磁性シリカ粒子の細孔構造が保持するために、1000℃以下が好ましい。焼成温度が1000℃を超えると磁性シリカ粒子の収縮が生じて細孔径が小さくなり、大孔径の粒子が得られなくなることがある。

【0046】また、得られた磁性シリカ粒子の表面を化学修飾する場合、磁性シリカ粒子の比表面積が小さく、表面にシラノール基の存在量が少ない時は、あらかじめ、フッ化水素酸等にシリカ粒子を接触させ、表面のシラノール基量の調整し使用することができる。

【0047】以上の手法により、本発明の磁性シリカ粒子が得られる。

【0048】また、本発明の磁性シリカ粒子は、その表面にシラノール基が存在しており、主に親水性相互作用を利用して、吸着、抽出、反応用として、そのまま使用することができるし、磁性シリカ粒子の表面を、例えば、疎水性基を導入して化学修飾することもでき、疎水性相互作用を利用した用途にも使用できる。

【0049】さらに、生物由来材料である、抗体、酵素等の蛋白質、ペプチドや核酸などと結合させ、免疫測定、核酸の測定等の各種の測定法やアフィニティークロマトグラフィー等の分離手段などに用いられる固定化担体として使用することもできる。また、磁性材料やスパーサーとして、使用することもできる。

【0050】本発明の磁性シリカ粒子は細孔径が大きいにもかかわらず、その比表面積が小さいが、これは得られた磁性シリカ粒子に水熱処理を施すことでゲル内のシリカが溶解、再析出して、細孔中の径の小さなものはほとんどなくなり、しかしながら、細孔中の径の大きなものはその径を維持あるいはむしろ大きくなるものと考えられ、その結果として、シリカのマトリックスが強くなり、圧縮強度、耐摩耗性、耐衝撃性が向上することが期待できるとともに大きな径の細孔の比率が大きくなるのである。

【0051】しかしながら、このような推測は本発明をなんら拘束するものではない。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらに実施例により本発明はなんら限定されるものでない。なお、各評価は以下に示した方法によって実施した。

【0053】実施例で使用した磁性流体について、その磁気ヒステリシスを振動試料型磁力計(VSM)(理研電子製、型式:BHV-50)を用いて、その磁気ヒステリシスを測定したところ、超常磁性を示すものであった。

【0054】(1)磁性体の含有量

Siについては、磁性シリカ粒子を王水により分解後、過塩素酸処理し、重量法により測定した。Fe(鉄)に

については、硝酸・フッ化水素酸により分解後、過塩素酸処理し、ICP発光法により測定した。

【0055】(2) 平均粒径

磁性シリカ粒子の一部を、走査型電子顕微鏡ISI-130(COULTER社製)で観察し、インタセプト法により求めた。

【0056】(3) 細孔構造

ポアサイザ9320(MICROMERITICS社製)を用い、水銀圧入法により0~207MPaの圧力範囲で測定した。尚、得られる結果としては、測定限界である6nmを測定下限とし、粒子間の隙間が測定に反映するのを避けるために500nmを測定上限とした。そして、細孔径の範囲、細孔径の分布の内最も頻度の高い細孔径を示す細孔モード径、細孔容積を測定した。

【0057】(4) BET比表面積

MONOSORB(米国QUANTACHROME社製)を用い、BET式1点法により測定した。

【0058】(5) 粘度

JIS-K-7118-1987に準拠し、B型粘度計(東京計器社製、型式:BH)により、25℃における粘度を測定した。

【0059】(6) ゲルの内部分析

磁性体が磁性シリカ粒子の内部に分布していることを以下の方法により測定した。すなわち、磁性シリカ粒子をエポキシ樹脂で包埋し、ミクロトームにて切断した。その後、表面をC(カーボン)蒸着し、これをJCMA-733(日本電子社製)を用いて、先ず走査型電子顕微鏡(SEM)観察して磁性シリカ粒子の形状を確認し、さらにEPMA(Electron Probe Microanalysis)により、磁性シリカ粒子中のSiとFeの分布を分析した。

【0060】実施例1

*

【表1】

	Siアルコキシド ポリマーの粘度 (mPa・s)	Fe含有量 (重量%)	Si/Fe組成 (モル比)	平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m ² /g)	細孔径範囲 (nm)	細孔モード径 (nm)	細孔容積 (ml/g)
実施例1	75	14.5	4.7	5.9	90	10~500	25	1.56
実施例2	68	14.0	4.6	6.8	62	10~500	40	1.58
比較例1	82	14.3	4.7	4.9	356	300以下	30	0.87
比較例2	70	15.0	4.9	6.0	132	300以下	10	1.44

【0062】また、得られた磁性シリカ粒子を前記したポアサイザ9320を用い、水銀圧入法にて細孔径分布、細孔容積等を測定したところ、表1に示されるように、細孔径範囲は10~500nm(測定上限)となり、そのピークを示す細孔モード径は25nmであり、細孔容積は1.56ml/gであった。

【0063】実施例2

実施例1と同様の方法により、水洗処理まで行なったゲルを1.5重量%のアンモニア水溶液に入れ、オートクレーブ中で、220℃の温度で23気圧の圧力のもとに4時間水熱処理をした。なお、Siアルコキシドポリマーの粘度は室温で68センチポイズであった。続いて、

* Si(OC₂H₅)₄ 75.0gとエタノール 30.0gの混合溶液を40℃で30分攪拌した。この混合溶液を40℃で攪拌しながら1/100N-塩酸水溶液 7.5gを滴下した。この溶液を1時間攪拌した後、90℃で4時間、さらに165℃で12時間攪拌して留出物を除去し、Siアルコキシドポリマーを得た。この操作は窒素雰囲気中で行なった。得られたSiアルコキシドポリマーの粘度を前記した方法により測定したところ、粘度は室温で75センチポイズであった。得られたSiアルコキシドポリマーのうち35.0gを1-ペンタノール 35.0gに溶解した。この溶液に市販の磁性流体(株)フェローテック製、:全量に対して、磁性体量35重量%、界面活性剤量10重量%、1-ブタノール溶液含有) 10mlを添加し、均一溶液を得た。この溶液を攪拌しながら80℃の5%ポリビニルアルコール水溶液 280.0gに投入した。30分攪拌後、5重量%のアンモニア水溶液 12.5mlを加え、80℃で3時間攪拌した。得られた懸濁液を70℃の温水 500mlに投入し、固体を濾取後、温水で洗浄した。洗浄後、磁性シリカ粒子をオートクレーブ中で、180℃の温度で10気圧の圧力のもとに4時間水熱処理をした。次に、2-プロパノールで3回置換し、真空乾燥して磁性シリカ粒子を得た。得られた磁性シリカ粒子のFe含有量、Si/Fe組成(モル比)、平均粒径、BET比表面積を前記した方法により測定し、その結果を表1に示した。また、得られた磁性シリカ粒子を前記したSEMにより観察すると、球状であった。さらにEPMAにより、磁性シリカ粒子中のSiとFeの分布を分析したところ、Fe、すなわち、磁性体が磁性シリカ粒子中に均一に分散していることを確認した。

【0061】

次に、2-プロパノールで3回置換し、真空乾燥して磁性シリカ粒子を得た。得られた磁性シリカ粒子を実施例1と同様の方法により測定し、その結果を表1に示した。また、得られた磁性シリカ粒子を前記したSEMにより観察すると、球状であった。さらにEPMAにより、磁性シリカ粒子中のSiとFeの分布を分析したところ、Fe、すなわち、磁性体が磁性シリカ粒子中に均一に分散していることを確認した。

【0064】また、得られた磁性シリカ粒子を実施例1と同様に細孔径分布、細孔容積等を測定したところ、表1に示されるように、細孔径は10~500nm(測定上限)となり、そのピークを示す細孔モード径は40nm

mであり、細孔容積は1.58 ml/gであった。

【0065】比較例1

実施例1と同様の方法により、水洗処理まで行ったゲルを水熱処理せずにそのまま用いて、2-プロパノールで3回置換し、真空乾燥し、球状の磁性シリカ粒子を得た。なお、Siアルコキシドポリマーの粘度は室温で82センチポイズであった。得られた磁性シリカ粒子を実施例1と同様の方法により測定し、その結果を表1に示した。

【0066】また、得られた磁性シリカ粒子を実施例1と同様に細孔径分布、細孔容積等を測定したところ、表1に示されるように、細孔径は300 nm以下となり、そのピークを示す細孔モード径は30 nmであったが、ピークの高さも低く、また、本測定の下限界値である6 nmの付近でも細孔が存在し、さらに、この粒子のBET比表面積が356 m²/gと大きいことから、測定限界値以下の6 nm以下にも細孔が存在するものと推定できる。さらに細孔容積は0.87 ml/gと小さいものであった。

【0067】比較例2

実施例1と同様の方法により、水洗処理まで行なったゲルを1.5重量%のアンモニア水溶液に入れ、オートクレーブ中で、105℃の温度で1.2気圧の圧力のもとに4時間水熱処理をした。なお、Siアルコキシドポリマーの粘度は室温で70センチポイズであった。続いて、次に、2-プロパノールで3回置換し、真空乾燥して磁性シリカ粒子を得た。得られた磁性シリカ粒子を実施例1と同様の方法により測定し、その結果を表1に示した。

【0068】また、得られた磁性シリカ粒子を実施例1と同様に細孔径分布を測定したところ、表1に示される

ように、細孔径は300 nm以下となり、そのピークを示す細孔モード径は10 nmであったが、本測定の下限界値である6 nmの付近でも細孔が存在し、さらに、この粒子のBET比表面積が132 m²/gと大きいことから、測定限界値以下の6 nm以下にも細孔が存在するものと推定できる。さらに細孔容積は1.44 ml/gであった。

【0069】実施例1及び2の結果と比較例1及び2の結果とを比べると、磁性シリカ粒子に適度な水熱処理を施すことで粒子の形状、粒径はほとんど変化がないにもかかわらず、その細孔径が大きくなり、さらに比表面積が小さくなるのが分かる。このことは、水熱処理を行わなかった比較例1、そして水熱温度、水熱圧力の条件を比較例2、実施例1、実施例2と段々と高くしていくことで得られた磁性シリカ粒子の細孔モード径が大きくなっていることから裏付けられる。さらに、細孔容積については、水熱処理を施すことで大きくなっていることが分かる。

【0070】

【発明の効果】本発明の磁性シリカ粒子は球状であり、その内部に十分な量の磁性体を含有し、細孔容積も十分に大きい。そして、その細孔径が大きいのにもかかわらず、比表面積は比較的小さい。さらに、水熱処理によりシリカの結合の再構築が起きることからシリカのマトリックスが強くなり、圧縮強度、耐摩耗性、耐衝撃性が向上することが期待できる。このため、吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体として好適に使用できる。

【0071】また、本発明の製造方法によれば、比表面積が小さく、細孔径が大きく、細孔容積も十分大きい磁性シリカ粒子を容易に製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA01 AA08 BA02A BA02B
BA08B BA21C BA38 BC66B
BE06C BE32C EA04X EB18X
EB18Y EC02X EC02Y EC03Y
EC06X EC07X EC07Y EC08X
EC08Y EC11X EC12X EC13X
EC14X EC15Y EC16Y EC17Y
FA03 FB02 FB08 FB10 FB29
FB80 FC07 FC08
4G072 AA28 AA35 BB05 BB07 BB15
CC13 GG01 GG03 HH30 JJ09
JJ11 JJ13 KK01 KK03 LL06
LL11 LL15 MM01 PP17 RR05
RR12 RR20 TT01 TT06 TT08
TT09 UU11 UU17
5E040 AA11 AB02 AB04 CA12 CA20
HB03 HB07 HB17 NN02 NN06
NN17 NN18